

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-185718

(43)Date of publication of application : 14.08.1987

(51)Int.Cl.

C08J 3/00

C08G 75/02

(21)Application number : 61-026813

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 12.02.1986

(72)Inventor : MINE TAKAYUKI
SUGIE TOSHINORI
FURUHATA FUMIHIRO
KAWABATA TOHEIJI

(54) REMOVAL OF SODIUM SALT FROM POLYPHENYLENE SULFIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To remove Na salts from polyphenylene sulfide at a low cost, by mixing Na salt-containing polyphenylene sulfide with water and a surfactant and heating the mixture.

CONSTITUTION: 40wt% or below polyphenylene sulfide (PPS) of a Na salt content of 1,000W5,000ppm is immersed in an aqueous solution containing 0.01W10wt% surfactant (e.g., polyoxyethylene alkylphenyl ether) capable of precipitating 0.5g of PPS within 5min when it is in the form of an aqueous solution of a concentration of 0.5wt%, heating the mixture at 80° C or above for 5W60min, repeating this procedure once to six times, washing the polymer with water and drying it.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(J P)

(12)特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-86528

(24) (44)公告日 平成 6 年(1994)11月 2 日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/00	C E Z	9268-4F		
C 0 8 G 75/02	N T X	7308-4J		
// C 0 8 L 81:02				

発明の数 1 (全 4 頁)

(21)出願番号	特願昭61-26813	(71)出願人	999999999 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下 3 丁目35番58号
(22)出願日	昭和61年(1986) 2月12日	(72)発明者	峯 孝之 奈良県奈良市南登美ヶ丘3336-56
(65)公開番号	特開昭62-185718	(72)発明者	杉江 敏典 大阪府高石市千代田 4 - 5 - 5
(43)公開日	昭和62年(1987) 8月14日	(72)発明者	古畑 文弘 大阪府和泉市弥生町 2 - 13 - 21
		(72)発明者	川端 十平次 大阪府高石市綾園 4 - 5 - 1
		(74)代理人	弁理士 高橋 勝利
		審査官	野村 康秀

(54)【発明の名称】 ポリフェニレンスルフィドからのナトリウム塩の除去方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ナトリウム塩を含有するポリフェニレンスルフィドからナトリウム塩を除去するに当り、ポリフェニレンスルフィドと水と界面活性剤とを混合し、加熱処理することを特徴とするポリフェニレンスルフィドからのナトリウム塩の除去方法。

【発明の詳細な説明】

〈産業上の利用分野〉

本発明は、ポリフェニレンスルフィドからのナトリウム塩の除去方法に関するものである。

〈従来の技術と問題点〉

ポリフェニレンスルフィド（以下PPSと略す。）は、優れた耐薬品性、広い温度範囲における良好な機械的性質の保持性、高温における硬さなどエンジニアリングプラスチックとして優れた特性を有している。

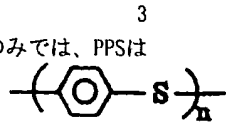
2

しかし、PPSには通常1000～5000ppm程度のナトリウム塩が残存しており、これがpps成形品を電気・電子部品の分野に適用する上での障害となるものであった。すなわち、イオン性不純物であるナトリウム塩が多量に残存するPPSを、ICやトランジスタのごとき電子部品の封止に使用する場合には、回路の耐湿絶縁性を低下せしめたり、誤動作の原因となるなどの不都合が生ずるものであった。

PPSからのナトリウム塩の除去方法として、有機溶媒で加熱抽出する方法（特開昭57-108135号公報）や、200℃以上の熱水で抽出する方法（特開昭57-108136号公報）などが提案されている。しかし、前者はN-メチルピロリドンのごとき高価な溶媒を多量に必要とするし、後者は30kg/cm²以上の高压釜を用いなければならない等の問題点を有するため、工業的に有利な方法とは言い難い。

10

又単なる水洗のみでは、PPSは



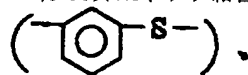
構造を有しもともと疎水性で水に漏れ難いため、水に接触しても粉末が浮遊して十分な洗浄効果が得られない。特に多孔質のPPS粉末の中に含まれたナトリウム塩を除去することは難しく、又長時間を要した。

〈問題点を解決するための手段〉

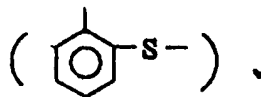
本発明者らは、上記の如き状況に鑑み、PPSからのナトリウム塩の安価な除去方法につき鋭意研究した結果、PPSと水と界面活性剤とを混合し、加熱処理することにより、PPSからナトリウム塩を安価に除去できることを見出し本発明に到達したものである。

即ち本発明は、ナトリウム塩を含有するPPSからナトリウム塩を除去するに当り、PPSと水と界面活性剤とを混合し、加熱処理することを特徴とするポリフェニレンスルフィドからのナトリウム塩の除去方法を提供するものである。

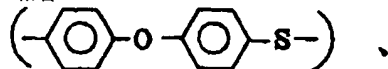
本発明に於けるPPSは、公知の種々の方法により得られる。例えば、その製造方法としては、p-ジクロルベンゼンを硫黄と炭酸ソーダの存在下で重合させる方法、極性溶媒中で硫化ナトリウムあるいは水酸化ナトリウムと水酸化ナトリウム又は硫化水素と水酸化ナトリウムあるいはナトリウムアミノアルカノエートの存在下で重合させる方法、p-クロルチオフェノールの自己縮合などがあげられるが、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒やスルホラン等のスルホン系溶媒中で硫化ナトリウムとp-ジクロルベンゼンを反応させる方法が一般的である。この際に重合度を調節するためにカルボン酸やスルホン酸のアルカリ金属塩を添加したり、水酸化アルカリを添加してもよい。又共重合成分として、30モル%であれば、メタ結合



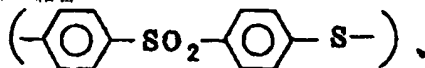
オルソ結合



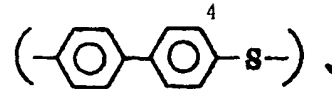
エーテル結合



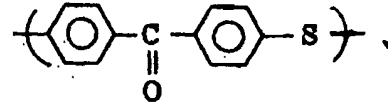
スルホン結合



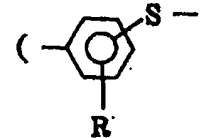
ビフェニル結合



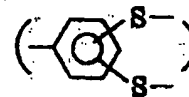
カルボニル結合



置換フェニルスルフィド結合



ここでRはアルキル基、ニトロ基、フェニル基、アルコキシ基、カルボン酸基またはカルボン酸の金属塩基を示す)、3官能結合



などを含有していても、ポリマーの結晶性に大きく影響しない範囲でかまわないが、好ましくは共重合成分は10モル%以下がよい。特に3官能性以上のフェニル、ビフェニル、ナフチルスルフィド結合などを共重合に選ぶ場合は3モル%以下、さらに好ましくは1モル%以下がよい。

かかるPPSの具体的な製造法としては、例えば(1)ハロゲン置換芳香族化合物と硫化アルカリとの反応(米国特許第2513188号、特公昭44-27671号および特公昭45-3368号参照)、(2)チオフェノール類のアルカリ触媒又は銅塩等の共存下における縮合反応(米国特許第3274165号および英国特許第1160660号参照)、(3)芳香族化合物を塩化硫黄とのルイス酸触媒共存下に於ける縮合反応(特公昭46-27255号およびベルギー特許第29437号参照)、(4)高分子PPSの製造方法(特公昭52-12240号、特公昭54-8719号、特公昭53-25588号、特公昭57-334号、特公昭55-43139号、米国特許4350810、米国特許4324886)等が挙げられる。

本発明でのナトリウム塩とは、PPSの重合反応時に生成されるもの、未反応原料および原料の不純物に由来するものであり、イオン性Naとなり得るものを意味する。例えば、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、弗化ナトリウム、硫化ナトリウム、水酸化ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウムおよび反応溶媒としてN-メチルピロリドンを用いた場合に副生するN-メチル-4-アミノプロピオン酸ナトリウムやその誘導体などが挙げられる。

本発明に於ける界面活性剤としては、カルボン酸塩型、

硫酸エステル塩型、スルホン酸塩型、リン酸エステル型などの陰イオン性界面活性剤、アミン塩型、4級アンモニウム塩型などの陽イオン性界面活性剤、アミノ酸型、ベタイン型などの両性界面活性剤およびポリグリコール型、多価アルコール型、脂肪酸アミド型、アミノオキサイド型などの非イオン性界面活性剤が挙げられる。アルカリ金属塩の除去効果の面からは特に湿潤性及び浸透性に優れる活性剤の使用が好ましい。かかる好適な界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルや、比較的短いアルキル基 (C_{8-12} 程度) を有するポリオキシエチレンアルキルエーテルなどの非イオン性界面活性剤、ジアルキルスルホサクシネート、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル硫酸エステル塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、オレイン酸ブチルエテルサルフェートなどの陰イオン性界面活性剤及びパーフルオロアルキルスルホン酸塩やパーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物などの弗素系界面活性剤が例示される。これらの界面活性剤は、いずれも0.5重量%水溶液とした時PPS0.5gを5分以内、好ましくは2分以内で沈ませることのできる性質を有するものであることが望ましい。

本発明の水とは、例えば水道水、イオン交換水、純水等の中性の水のいずれでもよいが、通常は水道水が使用される。この水は、あらかじめ加熱しておいても良いし、界面活性剤を混合しておいても良い。

本発明では、PPSに水と界面活性剤を添加混合しスラリー化するか、水と界面活性剤とPPSとを同時に混合しても良いが、通常水と界面活性剤とにPPSを添加混合して、スラリー化すれば良い。スラリー中のPPS濃度は特に限定されないが、スラリーの流動性の点からは、40重量%以下が好ましい。本発明に於ける界面活性剤の使用量は、水に対して、0.01~10重量%、好ましくは、0.02~5重量%で使用される。必要量を越えて界面活性剤を添加しても、ナトリウム塩の除去効果が変わらない為、過剰分が無駄となり、逆に、使用量が少なすぎると、本発明の除去効果が得られなくなる。

本発明ではスラリーを加熱処理するが、加熱温度は80℃以上、好ましくは100℃以上、より好ましくは100~160℃程度を必要とする。加熱温度が低すぎる場合は、ナトリウム塩の除去が不十分となる。

本発明の方法は、PPSに対して、好ましくは1~6回、より好ましくは2~4回くり返すことにより、より確実なナトリウム塩の除去効果が得られる。又、本発明の方法によるPPSの処理時間は、5~60分、好ましくは10~20分程度である。更にPPSスラリーは~~ろ過~~され、界面活性剤を含まない温水もしくは熱水で洗浄されるのが良い。本発明の除去方法においては、従来周知の回分、半連続あるいは連続式の各種固体抽出手法が採用可能である。例えば回分操作による場合、PPS中のアルカリ金属塩の量、所望純度に応じて、適宜スラリー濃度、界面活性剤

の使用量、加熱温度、処理時間、サイクル回数を前記の範囲内で選択することができる。

〈効果〉

本発明の除去方法によれば、界面活性剤を用いることにより、比較的低い加熱温度でナトリウム塩を除去しうる為、製造コストの大巾な節減が図れる。本発明により得られるPPSは、電気特性や吸湿性が改良されるため、電気、電子部品等の射出成形品に好適であり、チューブ、パイプ、繊維、フィルムやブロー成形品にも利用される。

〈実施例〉

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。実施例1~8、比較例1~2

攪拌翼付き1ℓステンレス製オートクレーブに、Na含有量2300PPm、平均粒径30μmのPPS30g、水300gおよび界面活性剤を表-1の如く仕込み、表-1の温度で1時間加熱攪拌した。この時の容器内圧力は表-1の通りであった。60℃まで冷却後、吸引~~ろ過~~によりPPSを~~ろ別~~し、更に温水300gで洗って乾燥した。このPPS中に残存するアルカリ金属塩はNa含有量として表-1に記した。尚、このPPS中のNa含有量は、試料を白金るつぼ中で硫酸分解し、炎光分析により求めた値をppm単位で示したものである。

表 - 1

	界面活性剤		加熱温度 (℃)	容器内圧力 (kg/cm ²)	Na含有量 (ppm)
	種類	添加量 (g)			
実施例1	ネオコールSWC ^{*1}	2.0	120	1.3	1060
実施例2	イノゲンEA-120 ^{*2}	2.0	120	1.4	810
実施例3	同上	15	120	1.5	770
実施例4	同上	0.3	120	1.3	1340
実施例5	ネオコールSWC イノゲンEA-120	1.0 1.0	120	1.4	730
実施例6	イノゲンEA-120	2.0	160	4.6	390
実施例7 ^{*3}	ネオコールSWC	2.0	120	1.3	270
実施例8 ^{*3}	イノゲンEA-120	2.0	120	1.4	210
比較例1	なし	—	120	1.3	2100
比較例2	なし	—	160	4.5	1610

(4)

特公平6-86528

⁷
*1 ネオコールSWC…第一工業製薬製ジアルキルス
ルホサクシネート系界面活性
剤

*2 ノイゲンEA-120…第一工業製薬製ポリオキシ
エチレンアルキルフェニル
エーテル系界面活性剤

*3 実施例7は実施例1の、実施例8は実施例2の操作
を各々3回繰り返したもの。

以上、本発明の方法は比較的低い加熱温度で優れたナト

⁸

リウム塩の除去効果を発揮することが確認された。